

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050413  
(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00  
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-236105

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 03.08.2000

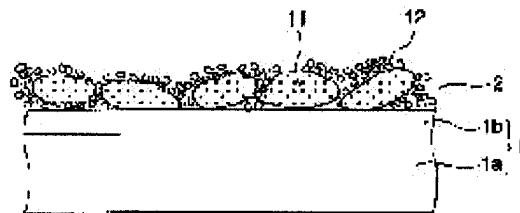
(72)Inventor : ABE NAOTO  
HARA SUSUMU

**(54) LIGHT ELECTRODE, AND SOLAR CELL USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light electrode with a polymer film as a base board having such a level of photoelectric conversion efficiency which can be practically used not only in a room but also at outdoor, and to provide a pigment sensitized solar cell using the same.

**SOLUTION:** The light electrode has a transparent conductor film composed of a transparent polymer film on one surface of which, a conductive layer is laminated, and the light semiconductor layer laminated on the conductor layer, and the semiconductor layer includes powder of semiconductor and porous semiconductor particles. The porous semiconductor particles are preferably obtained by firing in the temperature of 400° C or more together with the powder of semiconductor, surface activator, and dispersant, and crushed afterwards.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-50413

(P2002-50413A)

(43)公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

識別記号

F I

テ-ヤコ-ト(参考)

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

P 5 F 0 5 1  
Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全8頁)

(21)出願番号

特願2000-236105(P2000-236105)

(22)出願日

平成12年8月3日 (2000.8.3)

(71)出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社  
東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72)発明者 阿部 直人

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ  
パンゴアテックス株式会社内

(72)発明者 原 進

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ  
パンゴアテックス株式会社内

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悅司 (外2名)

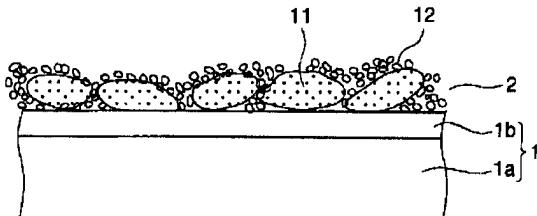
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電極及びこれを用いた太陽電池

(57)【要約】

【課題】 高分子フィルムを基板とし、しかも室内光だけでなく屋外でも実用化に可能なレベルの光電変換効率を有する光電極、及び当該光電極を用いた色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 透明高分子フィルムの片面に導電層が積層された透明導電性フィルムと、該導電層に積層された光半導体層とを含んだ光電極であって、前記光半導体層には、光半導体粉末及び多孔質光半導体粒子が含まれている。前記多孔質光半導体粒子は、光半導体粉末を界面活性剤及び分散媒とともに400°C以上で焼成した後、粉碎することにより得られるものであることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明高分子フィルムの片面に導電層が積層された透明導電性フィルムと、該導電層に積層された光半導体層とを含んだ光電極であって、前記光半導体層には、光半導体粉末及び多孔質光半導体粒子が含まれていることを特徴とする光電極。

【請求項2】 前記多孔質光半導体粒子は、光半導体粉末を界面活性剤または親水性高分子化合物と、分散媒とともに400°C以上で焼成した後、粉碎することにより得られるものである請求項1に記載の光電極。

【請求項3】 前記光半導体粉末と前記多孔質光半導体粒子との含有質量比率は、光半導体粉末：多孔質光半導体粒子が1：9～5：5である請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項4】 前記光半導体層の厚みは、3～20μmである請求項1～3のいずれかに記載の光電極。

【請求項5】 前記導電層は、インジウム・スズ酸化物、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、及びドーパント含有酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種から形成されている請求項1～4のいずれかに記載の光電極。

【請求項6】 前記光半導体層には、さらに色素が含有されている請求項1～5のいずれかに記載の光電極。

【請求項7】 請求項6に記載の光電極と、該光電極の光半導体層と対向する側に設けられた対極と、

該光電極と該対極との間に充填される電解液とを含む太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可撓性を有する透明高分子フィルムを基板とする光電極に関するもので、特に色素増感型太陽電池に好適な光電極及びこれを用いた太陽電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】湿式太陽電池は、シリコン太陽電池に比べて安価であるという特徴から古くから研究されているが、光電変換効率が低いために実用化されていなかった。

【0003】しかし、1991年ローザンヌ工科大学のM. グレッツェル教授らが、光電変換効率が7.1～7.9%の湿式太陽電池を発表した(Nature, 353, 737 (1991))。この湿式太陽電池は、透明なガラス基板上にフッ素ドープ酸化スズの導電性膜を積層し、さらにアナーゼ型酸化チタンの多孔質膜を積層し、この酸化チタン膜の表面にルチニウム錯体を光増感色素として付着させた色素増感型太陽電池である。透明導電ガラス上に形成された酸化チタン膜は、厚みが10μm程度で、ラフネスファクター(基板面積に対する

多孔質内部の実表面積の割合)が700～800と大きい。

【0004】このような構成を有する色素増感型太陽電池(グレッツェル電池)は、実用化に可能な光電変換効率を有するとして、現在、時計のガラスなどに適用されている。

【0005】一方、このグレッツェル電池は導電性ガラスを基板としているため、重くて、可撓性が無い。色素増感型太陽電池の軽量化及び可撓性を付与するために、基板として、高分子フィルムを用いることが提案されている。例えば、2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna 1998(従来技術1)には、基板として、インジウム・スズ酸化物(ITO)を積層したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いた色素増感型太陽電池が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】高分子フィルムを基板として用いたグレッツェル電池は、高分子フィルムの耐熱性との関係から、酸化チタン層を形成するために、導電性フィルム表面に酸化チタンペーストを塗布した後に行う焼成温度を高くできない。つまり、ガラスを基板として用いている場合には、450°C程度で焼成を行うが、高分子フィルムを用いた従来技術1では、150°Cで焼成している。このため、形成される酸化チタン層はガラス基板を用いて作製した酸化チタン層のような多孔質構造ではない。このため、ラフネスファクターが小さく、その光電変換効率は、室内光に相当する250ルクス(0.2mW/cm<sup>2</sup>)で短絡電流(J<sub>sc</sub>)15μA/cm<sup>2</sup>、開放電圧(V<sub>oc</sub>)0.48V、形状因子(f<sub>f</sub>)0.67、光電変換効率(η)2.3%であり、実用化は室内用途のごく限られたものになる。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするとところは、高分子フィルムを基板とし、しかも室内光だけでなく屋外でも実用化に可能なレベルの光電変換効率を有する光電極、及び当該光電極を用いた色素増感型太陽電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の光電極は、透明高分子フィルムの片面に導電層が積層された透明導電性フィルムと、該導電層に積層された光半導体層とを含んだ光電極であって、前記光半導体層には、光半導体粉末及び多孔質光半導体粒子が含まれていることを特徴とする。

【0009】前記多孔質光半導体粒子は、光半導体粉末を界面活性剤又は親水性高分子化合物と、分散媒とともに400°C以上で焼成した後、粉碎することにより得られ

るものであることが好ましい。

【0010】また、前記光半導体粉末と前記多孔質光半導体粒子との含有質量比率は、光半導体粉末：多孔質光半導体粒子が1：9～5：5であることが好ましく、前記光半導体層の厚みは、3～20μmであることが好ましい。

【0011】また、前記透明性導電性フィルムは、透明高分子フィルムの片面に導電層が積層されたものであり、前記導電層は、インジウム・スズ酸化物、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、及びドーパント含有酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0012】本発明の光電極において、前記光半導体層には、さらに色素が含有されていることが、太陽電池用光電極として好適である。

【0013】本発明の太陽電池は、光半導体層に更に色素が含有されている光電極と、該光電極の光半導体層と対向する側に設けられた対極と、該光電極と該対極との間に充填される電解液とを含む。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の光電極は、図1に示すように、透明導電性フィルム1と、該透明導電性フィルム1の片面に積層された光半導体層2とを含んでいる。

【0015】透明導電性フィルム1は、透明高分子プラスチック1aの片面に導電層1bを積層したものである。

【0016】透明高分子フィルム1aとしては、透明であれば特に限定せず、ポリエスチルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、フッ素系樹脂フィルムなどが挙げられる。これらのうち、耐候性を特に必要とする場合には透明フッ素樹脂フィルムが特に好ましい。

【0017】本発明にいう透明とは、550nmで透光度50%以上の場合をいう。この程度であれば、透過光量は十分だからである。一方、50%未満では、光の透過が少なすぎて、光電極用の透明導電性フィルムとしては不十分だからである。

【0018】透明高分子フィルム1aの厚みは、特に限定しないが、可撓性が損なわれず、透明性が損なわれない程度、具体的には、10μm～4mm程度であることが好ましい。

【0019】導電層1bは、導電性物質から形成され、透明な高分子フィルムの透明性を損ねないように形成される。

【0020】このような要件を満足する導電性物質としては、インジウム・スズ酸化物、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、及びドーパント含有酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種である。ここで、ドーパント含有酸化亜鉛とは、酸化亜鉛に、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、及びフッ素からなる群より選ば

れる少なくとも一種をドープしたものをおい、特にアルミニウム、ガリウムをドーパントとして用いたドーパント含有酸化亜鉛が好ましい。

【0021】導電層1bの形成方法は、特に限定しないが、透明高分子フィルム1aの片面に、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法などにより導電性物質を積層する方法が好ましく用いられる。

【0022】光半導体層2は、光により励起したエネルギーに基づいて発生した電子を、導電層1bへ運ぶ役割を果たす層で、光半導体粉末12及び多孔質光半導体粒子11を含んでいる。

【0023】光半導体粉末12としては、光により励起したエネルギーに基づいて電子を発生する化合物、例えば酸化チタン、酸化ニオブ、酸化亜鉛などの粉末が用いられ、好ましくは酸化チタン粉末が用いられる。酸化チタンはアナターゼ型が特に好ましいが、ルチル型のものを用いてもよい。これらの光半導体粉末は、通常、多孔質化されていない粉末（一次粒径7～50nm程度）として市販されている（例えば、石原産業株式会社の酸化チタンST-21）。

【0024】多孔質光半導体粒子11としては、具体的には、光半導体粉末を、界面活性剤又は親水性高分子化合物と、分散媒とともに分散してなる光半導体ペーストを400°C以上、好ましくは450°C以上で焼成し、界面活性剤又は親水性高分子化合物を焼失させることにより多孔質化したものが好ましく用いられる。このような多孔質半導体粒子11は、光半導体の1次粒子が、焼成等により結着されるとともに、焼成によって除去された界面活性剤等の有機物が存在していた部分が空孔となっている。

【0025】多孔質半導体粒子の製造原料に用いる光半導体粉体としては、光半導体層2の構成成分である光半導体粉末12として使用できるようなもの（市販品）を用いることができる。また、分散媒としては、水およびアルコールなどが用いられる。界面活性剤又は親水性高分子化合物としては、400°C程度での焼成工程で焼失するものであれば特に制限はないが、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はこれらの誘導体などが好ましく用いられる。

【0026】焼成は、400°C以上、好ましくは450°C以上の耐熱性を有する基板（例えばガラス基板）上に光半導体ペーストを成膜した状態で行うことが好ましい。焼成により基板上形成された多孔質半導体膜を物理的に基板から剥離し、これを乳鉢等を用いて粉碎することにより、粒径0.1～5μm程度の多孔質半導体粒子を得ればよい。

【0027】光半導体層2は、以上のような光半導体粉末12と多孔質光半導体粒子11を、両者の含有質量比率（光半導体粉末：多孔質光半導体粒子）が1：9～

5:5となるように含有することが好ましく、より好ましくは1:3~1:2である。上述のように多孔質半導体粒子11の粒径が光半導体粉末12の一次粒子の粒径より大きいために、このような割合で含有することにより、多孔質粒子11間の間隙に光半導体粉末12が充填されるようになり、密でしかも実用化に必要な電気エネルギーを発生できる程度の厚みを有する光半導体層2を形成することができる。

【0028】光半導体層2は、厚み3~20μm程度である。3μm未満では含まれる光半導体の量が少なすぎて、実用化に必要な十分な電気エネルギーを得ることはできず、20μm超では、光電極と対極間距離が大きくなりすぎ、エネルギー損失が大きくなる。また20μm超では、光半導体層2を光が透過しにくくなり、さらに、電子が移動する光半導体層の距離が長くなり、結果として光電変換効率が低下することになるからである。

【0029】以上のような構成を有する光半導体層2は、光半導体粉末12及び多孔質光半導体粒子11及び分散媒を混合してなる光半導体ペーストを、導電層1bの上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0030】光半導体ペーストの調製に際して、光半導体粉末12と光半導体粒子11との含有割合は、光半導体粉末:多孔質光半導体粒子が1:9~5:5、好ましくは1:3~1:2となるように混合することが好ましい。

【0031】分散媒としては、多孔質光半導体粒子の製造時に用いた分散媒を使用することができる。すなわち、水、エタノール等のアルコール類等を用いることができる。分散媒は光半導体粉末12及び光半導体粒子11の総量100質量部に対して、分散媒50~500質量部を用いることが好ましい。

【0032】塗布量は、光半導体層2の厚みが上記範囲となるようにすることが好ましく、具体的には1.0~10mg/cm<sup>2</sup>とすることが好ましい。

【0033】塗布後の乾燥は、使用した分散媒が蒸発できる温度であればよく、具体的には40~150°C程度で行う。

【0034】本発明においては、粒径の大きな多孔質光半導体粒子11と、一次粒径20nm程度の微細な光半導体粉末とを共存させて成膜する。このようにして作製された光半導体層は、多孔質光半導体粒子11に基づいて多孔質構造が高められている。つまり、粒径の大きな多孔質光半導体粒子11単独では、電極としては不十分であったが、一次粒径20nm程度の微細な光半導体粉末を共存させることにより、優れた性能を有する光電極を得ることができる。多孔質光半導体粒子11内においては光半導体の一次粒子同士が強固に結合しており、光半導体粉末12の一次粒子は多孔質光半導体粒子11間の間隙に充填されているので、励起により生じた電子の移動をスムーズに行える程度に一次粒子同士が接触しあ

っているためと考えられる。一方、光半導体粉末12単独で、高温で焼成することなく形成される光半導体層は、粒子間の結着が弱いために、抵抗が大きく実用化を満足できる性能が得られない。

【0035】以上のような構成を有する本発明の光電極は、水の光分解、二酸化炭素の光分解や光化学反応、有機光化学反応などの種々の光化学反応用電極としても用いることができる。また、多孔質構造を有しているので、光半導体層に太陽光で励起するのに必要な量の光増感色素を多量に付着させることができる。色素を付着させた光電極は、色素増感型太陽電池用の光電極として有用である。

【0036】光増感色素としては、太陽光を効率良く吸収できるものであれば特に限定されないが、酸化チタンなどの光半導体への電子伝導を容易に行うためにカルボキシル基を有する化合物があるものが好ましく用いられる。そのなかでも、広い可視光波長領域に吸収のあるルテニウム金属錯体が特に好ましく用いられる。例えば、シス-ビス(イソチアシアナト)ビス(2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)、トリス(イソチアシアナト)(2,2'-6',2"-ターピリジン-4,4',4"-トリカルボキシレート)ルテニウム(II)、シス-ビス(イソチアシアナト)ビス(1,10-フェナントロリル-4,7-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)などが挙げられる。この他、クマリン誘導体、ローズベンガル、エオシン、フタロシアニン類などの安価な有機色素を用いることもできる。

【0037】光増感色素の付着方法としては、上記光増感色素を溶媒に溶解させた溶液に、光半導体層2を浸漬する方法が挙げられる。本発明の光半導体層2は、光半導体粉末12と多孔質光半導体粒子11との間隙、さらには多孔質半導体粒子12の空孔に色素が侵入できるようになっている。

【0038】本発明の太陽電池は、上記色素を付着させた光電極を用いたものである。すなわち、図2に示すように、本発明の色素付着型光電極20と対極30とを、光電極20の光半導体層2が対極30と向かい合うように設置し、両者の間に、電解液を充填したものである。

【0039】電解液にはヨウ素とヨウ化物からなるヨウ素溶液が好ましく用いられるが、酸化還元反応により電子伝達が可能な媒介物質であればよい。また、溶媒には、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの有機化合物や水が用いられる。これらの電解液には疑似固体化のためにゲル化剤としてポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物を添加しても良い。

【0040】対極30は、一般に基板9上に導電層10、さらに白金層11が順に積層されたものが用いられる。基板9及び導電層10としては、光電極20で用い

た透明導電性フィルムを用いることができ、この透明導電性フィルムの導電層10の上に触媒として白金を蒸着したものを対極30として使用することができる。

【0041】以上のような構成を有する太陽電池は、太陽光を吸収して色素が励起し、励起により発生した電子は、光半導体粒子及び光半導体粉末たる光半導体酸化物に取り込まれ、隣接する他の光半導体を移動して、導電層1bに運ばれる。導電層1bに運ばれてきた電子は、外部回路を通って、対極30に送られる。対極30では、白金の触媒作用により、電解質( $I_3^-$ )が電子を受け取って、ヨウ化物イオン( $I^-$ )となる。ヨウ化物イオンは、光電極20側に移動し、酸化された色素を還元型に戻す。

【0042】本発明の太陽電池は、ガラス基材を用いた従来の色素増感型太陽電池と比べて、大変軽く、柔軟性があり、加工しやすいため、電卓、ゲーム機、おもちゃなどの室内用機器の電源やノート型コンピュータ、電子ペーパー、スマートカードなどの携帯用電気製品、電子機器に用いる電源として用いることができる。さらには、テント、ビーチパラソル、日傘などのアウトドア用

$$\text{形状因子} = \text{実質の最大起電力} / \text{理論上の最大起電力} \\ = (I_{\max} \times V_{\max}) / (I_{sc} \times V_{oc})$$

【0047】d) 光電変換効率 $\eta$  (%)  
強度W ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) の光を照射した際に、太陽電池

$$\eta (\%) = (\text{単位面積あたりの実質最大起電力} / W) \times 100 \\ = \{(I_{\max} \times V_{\max}) / W\} \times 100 / S \\ = \{(J_{sc} \times V_{oc}) / W\} \times f_f \times 100$$

【0048】具体的には、以下の方法で求めた。

【0049】較正されたリファレンスセルをソーラシミュレータの下で測定し、その短絡電流が短絡電流の較正值 $I_{sc}$ となるようにソーラシミュレータの光量を調整する。光量を調整したソーラシミュレータに太陽電池をセットし、ソースメータで電圧を任意の範囲にスイープさせて、変極点となる最大電流値( $I_{\max}$ )及び最大電圧( $V_{\max}$ )を測定し、上式に代入して求めた。

【0050】②太陽電池の投影面積

光半導体層の面積をノギスで測定した。

【0051】〔光電極の作製〕実施例1；石原産業株式会社製の酸化チタン粉末ST-21 (TiO<sub>2</sub>含有率98質量%、比表面積6.4 cm<sup>2</sup>/g、一次粒径20nm) 6g、エタノール2 cm<sup>3</sup>、分散剤としてアセチルアセトン0.2 cm<sup>3</sup>を、ジルコニアビーズの入った容器に入れ、ペイントシェーカーを用いて約30分間分散させた。その後、エタノール2 cm<sup>3</sup>を加えてペイントシェーカーを用いて分散させるというエタノール添加及び分散操作を4回繰り返して、酸化チタンペーストを調製した。界面活性剤(トライトンX-100、ユニオンカーバイド日本株式会社製)0.2 cm<sup>3</sup>を水1 cm<sup>3</sup>に溶かした溶液を、先に調製した酸化チタンペーストに添加し、軽く攪拌後、ガラス板上に塗り、450°Cで30

製品、カーテン、衣服、かばんなどに貼付して充電することができる手軽で便利な太陽電池としても期待できる。

【0043】

【実施例】〔測定評価方法〕①電流・電圧特性光化学電池に山下電装株式会社のソーラーシミュレータYSS-50とケースレー社のデジタルソースメータ2400を用いて、AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射した時の電流-電圧特性を測定し、下記値を求めた。

【0044】a) 開放電圧 $V_{oc}$  (V)

開路が開放しているときの電圧である。

【0045】b) 短絡電流値 $I_{sc}$  (mA) 及び短絡電流密度 $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>)

短絡電流値は、短絡時すなわち電圧が0のときの電流値であり、短絡電流密度は求められた短絡電流値を太陽電池の投影面積S (cm<sup>2</sup>) で除した値である。

【0046】c) 形状因子 $f_f$

下記式により算出される値である。尚、式中の最大電圧( $V_{\max}$ )、最大電流( $I_{\max}$ )は、電流電圧曲線の変極点の電流及び電圧である。

が照射光を電力として変換できる効率で、下記式により求められる値である。

分間焼成した。焼成した酸化チタン膜を剥がし、瑪瑙鉢で粉碎して、多孔質光半導体粒子に該当する多孔質酸化チタン粒子を得た。

【0052】4.2 gの多孔質酸化チタン粒子4.2 g、1.8 gの酸化チタン粉末ST-21、エタノール2 cm<sup>3</sup>、及びアセチルアセトン0.2 cm<sup>3</sup>を、ジルコニアビーズの入った容器に入れ、ペイントシェーカーを用いて30分間分散させた。その後、エタノール2 cm<sup>3</sup>を加えてペイントシェーカーを用いて分散させるというエタノール添加及び分散操作を4回繰り返して、塗布用酸化チタン液を調製した。この塗布用酸化チタン液には、界面活性剤は含まれていない。

【0053】調製した塗布用酸化チタン液を、王子トービ株式会社の透明導電性ITO-PETフィルムOTE-C-110B-125N (表面抵抗率 $1.1 \times 10^1 \Omega / \square$ 、550 nmでの光線透過率73%) の導電層表面に塗布後、真空乾燥器を用いて150°Cで30分間乾燥して光電極を作製した。

【0054】実施例2；実施例1の光電極を0.3 mm<sup>2</sup>のシースーピス(イソチアシアナト)ビス(2,2'-ビペリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)(以下、N3錯体と呼ぶ)のエタノール溶液につけて一晩放置した。その後N3錯体が付

着した電極（光電極）をエタノールですすぎた後、風乾して色素付着光電極を得た。

【0055】一方、王子トービ株式会社の透明導電性ITO-PETフィルムOTEC-110B-125N

（表面抵抗率 $1.1 \times 10^1 \Omega/\square$ 、 $550 \text{ nm}$ での光線透過率73%）の表面に、日立イオンスッパー（真空度： $6 \text{ Pa}$ 、放電電流： $1.5 \text{ mA}$ 、スパッタリング時間： $150 \text{ sec}$ 、ターゲットと試料表面間の距離： $20 \text{ mm}$ ）を用いて、白金をスパッタリングして対極を作製した。

【0056】上記で作製した色素付着光電極の酸化チタン層と対極の白金蒸着層とが向かい合うように、両者を重ね合わせ、ヨウ化テトラブチルアンモニウム $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ とヨウ素 $50 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ のアセトニトリル溶液（電解液）を注入して色素増感型太陽電池を組み立てた。

【0057】この太陽電池の電流電圧特性を測定した。

結果を図3及び表1に示す。

【0058】比較例1：多孔質酸化チタン粒子を添加せず、酸化チタン粉末ST-21の添加量を $6 \text{ g}$ に変更した以外は実施例1と同様にして塗布用酸化チタン液を調

製し、これを用いて光電極を作製した。この光電極は、図4に示すように、光半導体層3が光半導体粉末12に該当する酸化チタン粉末ST-21単独で構成されるものである。

【0059】この光電極に、実施例2と同様にしてN3錯体を付着させて色素付着光電極を作製し、さらにこれを用いて太陽電池を組み立てた。この太陽電池の電流電圧特性の測定結果を、図5及び表1に示す。

【0060】比較例2：酸化チタン粉末を添加せず、多孔質酸化チタンST-21の添加量を $6 \text{ g}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして塗布用酸化チタン液を調製し、これを用いて光電極を作製した。この光電極は、図6に示すように、光半導体層4が多孔質光半導体粒子11に該当する多孔質酸化チタン単独で形成されている。

【0061】この光電極に実施例2と同様にしてN3錯体を付着させて色素付着光電極を作製し、さらにこれを用いて太陽電池を組み立てた。この太陽電池の電流電圧特性の測定結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

色素付着光電極	光半導体層構成成分	光電極面積S( $\text{cm}^2$ )	短絡電流密度J <sub>sc</sub> ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	開放電圧V <sub>oc</sub> (V)	形状因子f f	光電変換効率η(%)
実施例2	多孔質 $\text{TiO}_2$ $\text{TiO}_2$ 粉末	0.19	7.38	0.58	0.63	2.7
比較例1	$\text{TiO}_2$ 粉末	0.21	1.31	0.58	0.56	0.43
比較例2	多孔質 $\text{TiO}_2$	0.25	1.82	0.59	0.52	0.56

【0063】表1から、光電変換効率は、比較例1、2よりも実施例2の方が大きかったことがわかる。

【0064】尚、実施例1の光電変換効率は2.7%であり、従来技術1の光電変換効率は2.3%と報告されている。しかし、従来技術1では $0.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光を照射したときの光電変換効率であり、実施例2では $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光を照射したときの光電変換効率である。一般に、大きな光を照射するほど、光電変換効率は低下する傾向にあることから、本発明実施例2のように、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光を照射したときの光電変換効率が2.7%ということは画期的なことである。

【0065】〔多孔質酸化チタン粒子の効果〕実施例2及び比較例1で作製した色素付着光電極を水酸化ナトリウムで洗浄して、色素を脱着させた。各色素付着光電極から得られる色素脱着溶液の吸光度を測定した。結果を図7に示す。

【0066】図7中、実施例2の色素脱着溶液の吸収スペクトルを実線で示し、比較例1の吸収スペクトルを破線で示す。

【0067】図7に示すように、実施例2から得られる色素脱着溶液の方が比較例1から得られる色素脱着溶液よりも吸光度が高く、色素量が多いことがわかる。つまり、実施例2の色素付着光電極の方が多くの色素が付着していたことがわかる。このことは、実施例の光半導体層の方が比較例の光半導体層よりも、より多孔質構造を有していたからであると考えられる。そして、実施例の多孔質構造は、焼成により得られた光半導体粒子（多孔質酸化チタン粒子）に基づくと考えられる。

【0068】

【発明の効果】本発明の光半導体電極は、可撓性を有する高分子フィルムを基板としているので軽量であり、しかも予め焼成した多孔質光半導体粒子を用いることにより、高温で焼成しなくても、実用化が可能な光電変換効率が達成される。また、本発明の光半導体電極は、高温で焼成しなくても多孔質構造を有しているので、太陽電池として必要な量の色素を付着させることができる。

【0069】本発明の太陽電池は、軽量で可撓性を有し、しかも実用化に可能な光電変換効率を発揮することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の構成を示す模式図である。

【図2】本発明の太陽電池の構成を示す模式図である。

【図3】実施例2の電流-電圧特性を示すグラフである。

【図4】光半導体粉末単独で構成される光電極（比較例1）の構成を示す模式図である。

【図5】比較例1の電流-電圧特性を示すグラフである。

【図6】多孔質光半導体粒子単独で構成される光電極（比較例2）の構成を示す模式図である。

【図7】実施例2と比較例1の各色素脱着溶液の吸収スペクトルである。

【符号の説明】

1 透明導電性フィルム

1a 高分子フィルム

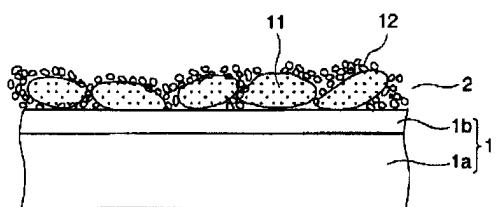
1b 導電層

2 光半導体層

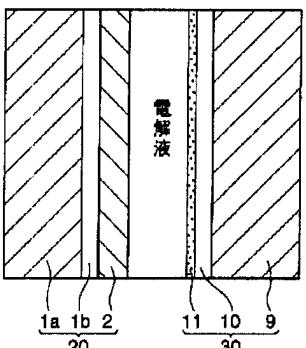
20 光電極

30 対極

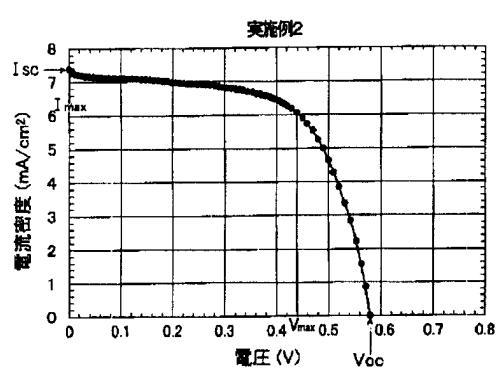
【図1】



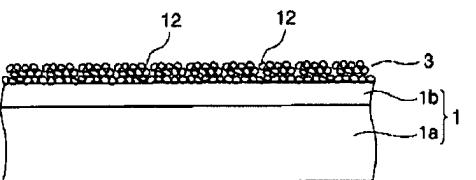
【図2】



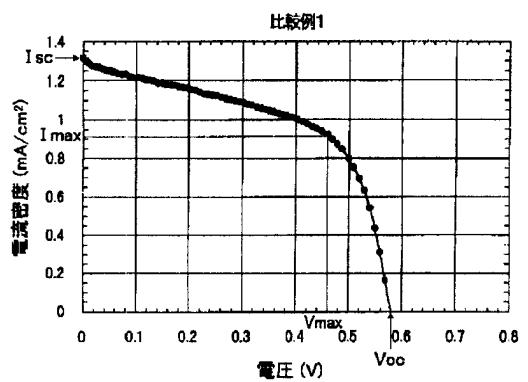
【図3】



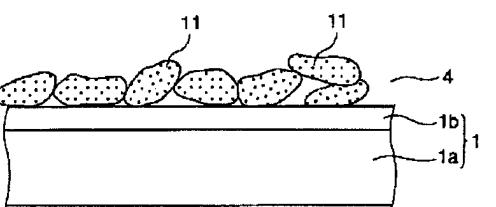
【図4】



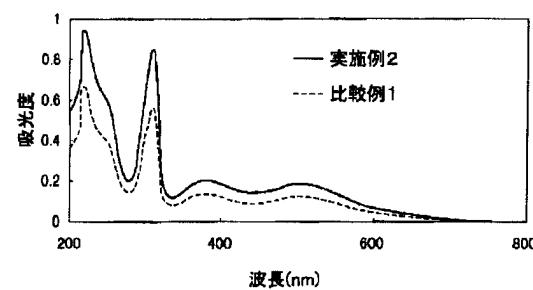
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS16 BB02 CC14 CC16  
EE04 EE07 EE13 EE16 EE17  
EE18 HH06